

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 10 月 6 日 (06.10.2005)

PCT

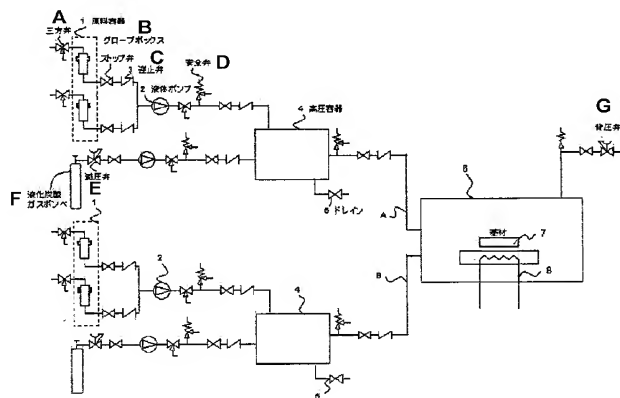
(10) 国際公開番号  
WO 2005/092487 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: **B01J 3/00**, 3/04, H01L 21/316 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005535 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 清水 貴思 (SHIMIZU, Takashi) [JP/JP]; 〒3058568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 2 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).  
(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 25 日 (25.03.2005)  
(25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ: 特願2004-093691 2004 年 3 月 26 日 (26.03.2004) JP (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, ZM, ZW).  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF SUPERCRITICAL TREATMENT AND APPARATUS FOR USE THEREIN

(54) 発明の名称: 超臨界処理方法およびそれに用いる装置



- |                        |   |
|------------------------|---|
| 1 RAW MATERIAL VESSEL  | C STOP VALVE                              |
| 2 LIQ. PUMP            | D SAFETY VALVE                            |
| 3 RETURN CHECK VALVE   | E VACUUM VALVE                            |
| 4 HIGH PRESSURE VESSEL | F LIQUEFIED CARBON DIOXIDE STEEL CYLINDER |
| 5 DRAIN                | G BACK PRESSURE REGULATING VALVE          |
| 7 BASE MATERIAL        |   |
| A THREE-WAY VALVE      |   |
| B GLOVE BOX            |   |

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a method of continuously feeding a supercritical solution fluid as a treating substance into a pressurized reaction system, and further to provide a supercritical fluid treating apparatus designed to stably perform treatment through continuous feeding of such a supercritical solution fluid into a pressurized reaction system. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] There is provided a method comprising dissolving an organic material in a fluorinated compound in liquid form at ordinary temperature under atmospheric pressure to thereby obtain a solution, introducing the solution in a supercritical fluid, and treating a base material in supercritical conditions.

[続葉有]

WO 2005/092487 A1



SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 【課題】超臨界溶流体を、処理物質を加圧反応系に連続的に供給できる方法を提供することである。さらに本発明の目的は、このような超臨界溶流体を加圧反応系に連続的に供給して処理を安定的に行えるようにした超臨界流体処理装置を提供することにある。【解決手段】有機物を、常温・常圧で液体状態のフッ素化合物に溶解して溶液を作製し、該溶液を超臨界流体中に導入して超臨界状態で基材を処理することにより上記目的を達成することができる。

## 明 細 書

### 超臨界処理方法およびそれに用いる装置

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、高压容器内で超臨界状態の流体中に固体有機物原料を溶解してこの溶液によって超臨界状態で、基板を処理するか、基材上にコーティングを形成するか、ないしは前記溶液から固体微粒子を生成させる方法と、それに用いる臨界処理装置に関する。

#### 背景技術

- [0002] 近年、超臨界流体を用いて物質を微粒子化する技術、微細構造の中に埋め込む技術、繊維状物質へのコーティング技術、微粒子表面にコーティングする技術、シリコン微細構造体の洗浄技術、焼結原料の乾燥技術、高段差被覆率で薄膜を堆積する技術などが、急ピッチで開発されている。
- [0003] しかし、例えば二酸化炭素の超臨界流体に物質を溶解させた後、その物質が溶解された超臨界流体(以後、超臨界溶流体と呼ぶことにする)を用いて、さまざまな基材(例えば、微細加工されたシリコン基板や金属基板やプラスチック基板、コーティングを要する薬剤粉末、触媒を担持する繊維状ガラスなど)を処理する場合、処理によって消費する分に見合った量の物質を超臨界流体に溶解補充するのが困難であった。
- [0004] そのため通常の場合、処理を行うごとに処理容器内で固体物質を溶解して超臨界溶流体を調製していた。または処理を行うごとに処理容器とは独立した溶解槽で超臨界溶流体を調製し、処理容器内に導入していた。そのため、消費が進むにつれて溶解している物質の濃度が刻々低下するという問題点があった。しかし、所定の濃度以下では処理自体に不都合が生じるために超臨界溶流体を再度調製しなおさなければならず、連続して行える超臨界処理に限界があった。
- [0005] また、装置的にも超臨界溶流体として固体原料を容器に供給するのには困難があった。例えば、塊状の固体物質は容器に導入しやすいが、表面積が小さいために超臨界流体に溶解するのに時間がかかる。そのため求める濃度の超臨界溶流体を調

製するのに時間を要し、目的の処理、反応に適合させて超臨界溶流体を定量的に供給するのは容易でない。一方、粉末状の固体物質の場合、超臨界流体への溶解に要する時間は飛躍的に短縮されるものの、容器への導入時の粉末状固体の舞い上がり、導入機構への残留物の増大、フィルターへの目詰まりなどによって、導入量の不正確さやたびたび起こす故障などの装置上の問題点があった。

[0006] 上記方法上の問題点の解決策の一例として、非特許文献1に、超臨界二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )に有機金属銅である $\text{Cu(II)(}\beta\text{-ジケトネート)}_2$ を溶解する方法として、超臨界二酸化炭素に溶解する以前にアルコールに $\text{Cu(II)(}\beta\text{-ジケトネート)}_2$ を溶解して原料を供給することが記述されている。しかし、非特許文献1に記載されているアルコールは、メタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノールなどの一般的なアルコールであり、これらのアルコールには引火性や発火性など安全上問題がある。また、非特許文献1のように超臨界二酸化炭素を用いる超臨界処理の場合、一般に有機溶媒を用いること無しに有機溶媒と同等の処理が可能であることを長所とする場合が多いが、アルコールを溶媒として固体原料を溶解する方法では、有機溶媒を用いないことによる長所を損なうことになるなどの問題点があった。

[0007] また非特許文献には具体的にアルコールに溶解した後に高圧状態の超臨界流体に原料溶液を供給する方法が記載されておらず、装置上の問題点は解決されていない。

非特許文献1:「Microelectronic Engineering」, 64, (2002), p53〜61

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0008] したがって本発明の目的は超臨界溶流体として、処理物質を超臨界状態の加圧反応系に連続的に供給できる方法を提供することである。

さらに本発明の目的は、このような超臨界溶流体を加圧反応系に連続的に供給して処理を安定的に行えるようにした超臨界流体処理装置を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0009] 発明者は前記課題を解決すべく、鋭意検討した結果、常温常圧で液体状態の安定なフッ化化合物を溶媒として固体有機物原料を溶解し、超臨界溶流体として反応

系に供給することによってすることによって、かかる問題を解決しうることを見出した。またこの超臨界溶流体を使用する方法によって新たに超臨界流体中に効率よく安全に連続的に有機物原料を供給する装置を構成しうることを見出した。本発明はこの知見に基づきなされた。

[0010] すなわち本発明では、常温常圧で固体状態の有機物原料(例えば有機金属)をフッ化化合物に溶解させて溶液を作製し、該溶液を1MPa以上の圧力で超臨界状態に維持されている流体中に導入し、基材に高压処理する方法を提供する。

また本発明では、常温常圧で固体状態の有機物原料をフッ化化合物に溶解させて溶液を作製し、該溶液と該有機物原料と反応し該フッ化化合物とは反応しない反応剤とを1MPa以上の圧力で超臨界状態に維持されている流体中に導入して反応させ、基材に生成物をコーティングする方法を提供する。

[0011] また本発明では、常温常圧で固体状態の有機物原料をフッ化化合物に溶解して溶液を作製し、該溶液と該有機物原料と反応し該フッ化化合物とは反応しない反応剤とを1MPa以上の圧力で超臨界状態に維持されている流体中に導入して反応させ、微粒子を作製する方法を提供する。

[0012] また本発明では、常温常圧で固体状態の有機物原料をフッ化化合物に溶解して溶液を作製し、該溶液と該有機物原料と反応し該フッ化化合物とは反応しない反応剤とを1MPa以上の圧力で超臨界状態に維持されている流体中に導入して反応させ、微小な隙間に生成物を埋め込む方法を提供する。

[0013] また、本発明では上記薄膜作成方法、微粒子作成方法、隙間埋め込み方法を実現する新規な装置を提供する。すなわち、すくなくとも一つの有機物原料をフッ化化合物に溶解した溶液を大気圧状態で導入する密閉可能な原料容器と、超臨界流体を貯留する高压容器と、該溶液を加圧して超臨界流体を貯留している容器に導入する送液ポンプと、前記密閉可能な原料容器から前記送液ポンプへ圧送する機構とを備え、該高压容器内で又は反応槽内で反応させて基材に固体反応物をコーティングすることを特徴とする超臨界処理装置を提供する。

またすくなくとも一つの有機物原料をフッ化炭素化合物に溶解した溶液を大気圧状態で導入する密閉可能な原料容器と、超臨界流体を貯留する高压容器と、該溶液を

加圧して超臨界流体を貯留している容器に導入する送液ポンプと、前記密閉可能な原料容器から前記送液ポンプへ圧送する機構とを備え、該高压容器内で又は反応槽内で該有機物原料を反応させて固体反応物の微粒子を得ることを特徴とする超臨界処理装置を提供する。

### 発明の効果

[0014] 本発明を用いることによって有機物原料をフッ化炭素化合物に溶解することによって、超臨界状態を破ることなく、すなわち高压容器内の圧力と温度を変化させることなく原料を補充することができる。そのため、開放系で用いたり、刻々と超臨界CO<sub>2</sub>中の原料濃度が変化して行く高压処理、例えば基材への薄膜の堆積を行ったり、微粒子を作製したり、微細構造を持つ基材に生成物を埋め込んだりする高压処理において、常に原料濃度を一定に保ったまま、処理を続けることが可能となる。

また本発明によると、原料は溶液状態で固体状態ではないため、フィルターに目詰まりを起こしたりすることもない。そのため、本発明の場合、用いる高压処理装置のメンテナンスは容易である。

### 図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明に係る超臨界処理装置の説明図である。

### 符号の説明

- [0016]
- 1 原料容器
  - 2 液体ポンプ
  - 3 逆止弁
  - 4 高压容器
  - 5 ドレイン弁
  - 6 処理槽もしくは反応槽
  - 7 基板
  - 8 局所加熱装置

### 発明を実施するための最良の形態

[0017] まず本発明によって常温・常圧で固体状態の有機物原料を超臨界状態に維持さ

れた流体中に導入する本発明において超臨界流体として用いる物質としては二酸化炭素、フッ化化合物、水などがあげられる。以下実施態様を、超臨界二酸化炭素の場合を例として説明する。

超臨界二酸化炭素とは、31.1℃、7.38MPaの臨界点以上の超臨界状態にある二酸化炭素のことである。

[0018] 本発明ではまず、常温・常圧で固体状態の有機物原料を、フッ化化合物に溶解して溶液を作製する。固体有機物原料がフッ素を含む有機物原料であれば、ほとんどの場合、フッ化化合物に容易に溶解する。従って、基材上にコーティングする反応生成物がフッ素を含む有機物を出発原料として作製可能な反応性生物である場合、該原料を用いることによって容易にフッ化化合物溶液を作製することができる。

[0019] また、得ようとする微粒子状固体反応生成物がフッ素を含む有機物を出発原料として作製可能な反応性生物である場合、該原料を用いることによって容易にフッ化化合物溶液を作製することができる。また、常温・常圧で固体状態の有機物原料であってフッ素を含まない有機物であっても、適当なフッ化炭素化合物を選択することによって、フッ化化合物溶液を作製することができる。すなわち、一般的に溶質と溶媒の極性が近いと両者の親和性が良くなることが知られており、固体状態の有機原料であってフッ素を含まない有機物であっても、極性の近いフッ化炭素化合物を選択することによってフッ化炭素化合物溶液を作製することができる。

[0020] 本発明において用いられるフッ化化合物とは、(1)飽和脂肪族炭化水素化合物の水素原子又は飽和脂肪族塩素化炭化水素の塩素をフッ素で置換した化合物、(2)フッ素化飽和脂肪族アルコール(飽和脂肪族アルコールの飽和脂肪族炭化水素の部分の水素原子をフッ素原子で置換した化合物)、(3)フッ素化エーテル、(4)フッ素化芳香族炭化水素、(5)フッ素化溶剤を意味する。

[0021] (1)飽和脂肪族炭化水素化合物の水素原子又は飽和脂肪族塩素化炭化水素の塩素をフッ素で置換した化合物は、 $C_n H_{2n+2-m} F_m$ 、 $C_n H_{2n+2-m-O} Cl F_m$  (nは3～10の整数、m及びoは、nと同じか、それ以下の整数を表す。)で表される。炭素数nは、好ましくは、3～10、より好ましくは3～6の整数である。

この中でフッ素が全ての水素原子を置換したものが安定性の上から好ましい。具体

的には、フッ素化炭素化合物としてはフロリナートと総称される不活性液体が挙げられる。これは、脂肪族炭化水素のパーフルオロ体であり、例えば $n-C_6F_{14}$ 、 $C_5H_2F_{10}$ 、 $C_3H_5Cl_2$ 、 $C_6HF_{13}$ 、 $C_3H_5F_9$ 、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン(365 mfc)、1, 1, 1, 2, 2, 4, 4-ヘプタフルオロブタン(347 mcf)、 $(C_4F_9CH=CH_2)$ 、1H-ペルフルオロヘキサン、n-ペルフルオロヘキサン(PF 5060)、又は、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン(43-10 mee)、及び、ペルフルオロ(メチルモルホリン)(PF 5052)などがある。

- [0022] (2)フッ素化飽和脂肪族アルコール(飽和脂肪族アルコールの飽和脂肪族炭化水素の部分の水素原子をフッ素原子で置換した化合物)は、 $R_f-(CH_2)_n-OH$ 、 $R_f-OH$ で表される化合物である。式中、 $R_f$ は、 $F(CF_2)_n$ 、 $(CF_3)_3CF(CF_2)_{n-2}$ 、 $H(CF_2)_n$ などで表される基であり、 $n=1-10$ (偶数主体)である。具体的には、トリデカフルオロオクタノール( $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ )、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2-ジフルオロエタノール、2-モノフルオロエタノール、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブタノール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブタノール、3, 3, 4, 4-テトラフルオロ-2-ブタノール、3, 3, 4, 4-テトラフルオロ-2-メチル-2-ブタノール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンタノール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロペンタノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-オクタフルオロ-2-ヘキサノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-オクタフルオロ-2-メチル-2-ヘキサノール、3, 3, 4, 4, 5, 6, 6, 6-オクタフルオロ-5-トリフルオロメチルヘキサノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキサノール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ウンデカフルオロヘキサノール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカフルオロヘプタノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ドデカフルオロ-2-オクタノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ドデカフルオロ-7-トリフルオロメチルオクタノール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ヘキサデカフルオロノナノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 10, 10, 10-ヘキサデカフルオロ-9-トリ



フルオロメチルデカノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデカノールなどがある。

[0023] (3) フッ素化エーテルは、 $R_f-O-R_f$ 、 $R_f-O-Me$ 、 $R_f-CH_2-O-Me$ 、 $R_f-O-Et$ 、 $R_f-CH_2-O-Et$ などで表される化合物である。 $R_f$ は、 $F(CF_2)_n$ 、 $F(CF_2)_nCHF$ 、 $F(CF_2)_nCH_2$ 、 $H(CF_2)_n$ などで表される基であり、 $n=1-10$ (偶数主体)である。

[0024] (4) フッ素化芳香族炭化水素には、パーフルオロベンゼン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフロロプロパンなどがある。

なお、(1)から(4)の物質はいずれも公知物質である。必要に応じて適宜購入して利用することができる。

[0025] (5) フッ素化溶剤には、パーフルオロ(2-ブチルチトラヒドロフラン)、パーフルオロ(トリブチルアミン)、アフルート(ヘキサフロロアセトンの商品名、(ダイキン株式会社製))、アサヒクリン(ヘキサフロロアセトンの商品名、旭硝子株式会社製)などがある。

[0026] 固体原料をフッ化化合物に溶解して溶液にすれば、高压状態の超臨界流体に液体ポンプを用いて直接原料溶液を供給することが可能となる。また溶液であれば、超臨界流体中に噴霧することによって表面積を増大させ、原料固体物質を速やかに超臨界流体中に溶解させることが可能である。溶液の濃度と液体ポンプの送液速度を制御することによって、正確な量を容器に導入することができる。フィルターへの目詰まりの問題点もない。

[0027] またフッ化化合物は極めて安定な化合物であり、引火性、発火性のないものが数多く知られている。また、毒性の点においても通常の有機溶媒と比較してはるかに毒性が低く、安全な溶媒である。このようにフッ化化合物を溶媒として用いることによって、効率よく安全にかつ連続的に超臨界流体中に固体有機物原料を供給することが可能である。

特に、超臨界処理のような高压流体を用いた処理の場合、一般に常圧状態や減圧状態と比較して著しく低温で常圧状態や減圧状態と同等以上の効果を得ることができ、フッ化炭素化合物の自己分解の問題がほとんど生じない。すなわちフッ化炭素化合物は、低温処理が可能である超臨界処理を行う際に、最も適した溶媒であることを発明者は見出し、本発明にいたった。

[0028] 本発明方法において、前記の二酸化炭素(超臨界流体)とフッ化化合物の使用割合は、特に制限はないが、容量比で、好ましくは10:1〜1:10である。

この超臨界流体とフッ化化合物の合計量を100%としたとき、これに溶解させる有機物質の濃度は、目的の処理ないしは生起させる反応により異なり、特に制限はないが、通常コーティング処理の場合は0.01質量%以上、好ましくは0.05〜2質量%、微粒子化の場合は、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.1〜5質量%である。

[0029] 本発明の処理、反応等は高压条件下で行うが、高压容器の温度、圧力条件や原料フッ化化合物溶液の導入量は、フッ化化合物に溶解させた原料有機物の態様によって決定される。

すなわち、高压容器内で原料有機物を反応させる超臨界処理を行う場合、反応に適した温度、圧力条件に設定される。

[0030] 一方、高压容器内で超臨界流体中に原料有機物が溶解した流体(以後原料溶流体と呼ぶ)を作製し、その原料溶流体を別の独立した反応容器に導入して超臨界処理を行うような場合、原料のフッ化化合物存在下における最も溶解度の大きな条件に設定される。

[0031] なお、フッ化化合物が導入された超臨界流体は、高压容器内でその温度、圧力、容量及び原料フッ化化合物溶液の導入量に依存して、1相の超臨界状態となるかフッ化化合物液相が分離した2相状態となるかが決定される。

一般にフッ化化合物の密度は1.5程度と他の溶媒と比較して大きいため、攪拌しない高压容器で2相状態となる場合には、液体相のフッ化化合物は高压容器の下部に蓄積された状態になる。

[0032] そのため高压容器の条件を調整すれば、超臨界相の有機物濃度を一定濃度に維持したまま、液体相のフッ化化合物のみを高压容器外に分離して取り出して、再利用することもできる。

このように本発明によって、これまで問題点であった原料有機物を高压状態を維持したまま超臨界流体中へ原料を補充することが可能となり、実験ごとに原料を調整することなくその場で原料を供給することができ、フィルターが目詰まりの心配がなく、こ

れまでよりも短時間に大量の原料を超臨界流体中に導入することが可能となる。

[0033] 次に本発明における超臨界処理装置の一実施例を図1に従って説明する。

常温・常圧で有機物原料が溶けたフッ化化合物溶液(以後原料フッ化炭素化合物溶液と呼ぶ)は、容易に常温・常圧で原料容器1に貯蔵し、密閉することができる。密閉された原料容器に貯蔵されたフッ化炭素化合物溶液は、50kPa程度の高純度窒素を導入することによるわずかな陽圧によって液体ポンプ2へと圧送することができ、連続的に液体ポンプ2へと供給することができる。液体ポンプは容易にかつ安全に原料フッ化化合物溶液を高圧状態へと昇圧することができるため、該原料フッ化化合物溶液は効率的に安全に連続して高圧状態に維持された高圧容器内に供給することができる。

[0034] なお原料容器を密閉する機構としてOリングシール機構を採用し、Oリングの材質としてテフロン(登録商標)を用いる。Oリングを用いることによって、原料容器にガラスを用いることが可能となり、原料の残量を観測することができる。また、Oリングを用いることによって原料容器にテフロン(登録商標)を用いることができ、腐食性があつたり分解しやすい原料を長時間原料容器内に保存することができる。Oリングを用いることにより、原料容器への原料の充填が金属ガスケットを用いたシール機構よりも、簡便、高効率で低コストな原料充填操作が行える。一方、通常このようなシール機構用のOリングとして、バイトン製のOリングが一般的であるが、バイトンのようなフッ素含有ゴムは、フロリナートのようなフッ化化合物によって膨潤し、寿命が短いだけでなく、シール作用も十分でなく、時によってはガラス製原料容器を破壊するなどの悪影響を与える。このような現象は、耐腐食性に優れているカルレッツ(商品名)などの他のフッ素含有ゴムでも同様である。ことを避けるために本発明では、原料容器に用いるOリングとして、純テフロン(登録商標)製Oリングを用いる。テフロン(登録商標)製のOリングは、例えば株式会社ユニバーサルなどから購入することができる。テフロン(登録商標)Oリングの場合にもフッ化化合物による膨潤がわずかにあるもののその量は微小であり、長時間使用することができるだけでなく腐食性があつたり、分解しやすい原料に対しても十分なシール作用を維持することができる。

[0035] なお、常温・常圧で原料フッ化化合物を作製する際、及びその原料フッ化化合物を

原料容器に貯蔵する際は、溶解している有機物原料の反応性に応じて、グローブボックス内で行う方が望ましい。すなわち原料容器1は、密閉されて不活性ガスによって置換されたグローブボックス内に、設置されている方が望ましい。液体ポンプは図示のように通常逆止弁3からなる逆止機構を有しているが、より安全を期するには、原料フッ化化合物溶液の液体ポンプへの供給開始及び停止を行う開閉バルブと原料フッ化化合物溶液の逆流防止のための逆止弁とが原料容器と液体ポンプとの間の流路に備えられている方が望ましい。

[0036] 高圧容器4への原料導入の方法を工夫することもできる。すなわち高圧容器に導入される原料溶液を超臨界流体中にノズルによって噴霧する機構を設ければ、液体中に分散された原料は固体状態の微粒子原料よりもはるかに微小量のクラスター状態となっているため、固体微粒子状態よりもはるかに多量の有機物原料をはるかに高速で溶解することができる。また、攪拌機構によって機械的に攪拌すれば、わずかに液体相に残留した原料もその後の攪拌によって超臨界流体中に溶解することができる。

[0037] また、高圧容器4の下部に高圧弁を介してドレイン5を設けても良い。該ドレイン5によって、2相状態におけるフッ化化合物液相のみを高圧容器4から回収し、再び有機物原料を溶解して原料フッ化化合物溶液を調製し、再利用することができる。

図中、6は超臨界処理槽もしくは反応槽であり、基板7上に被膜を形成する態様を示している。8は局所加熱装置である。処理する有機物原料を含有する超臨界溶流体は供給ラインA、Bの両者の少なくとも一方から超臨界処理槽もしくは反応槽6に導入され、基板7上に、反応により、あるいは反応を伴わないで目的物質の薄膜形成に使用される。

[0038] フッ化化合物に溶解した有機物を原料として微粒子を形成する場合の操作は、上記の態様において、薄膜をコートする基材に代えて微粒子を回収する回収容器を設置する。また、有機物原料と反応剤の反応を開始する際に背圧弁を用いて反応容器内の圧力を一定圧力に制御した状態で温度を急激に上昇させて超臨界二酸化炭素の密度を急激に低下させ、過飽和状態を創出して微粒子の核生成を促し、微粒子を成長させてこれを回収容器に回収する。または、有機物原料と反応剤の反応を開始

する際に温度を一定にした状態で背圧弁を用いて反応容器内の圧力を急激に下げ、超臨界二酸化炭素の密度を急激に低下させ、過飽和状態を創出して微粒子の核生成を促し、微粒子を成長させてこれを回収容器に回収する。またポンプによって原料溶流体を基材あるいは回収容器に常に供給しながら、高圧容器に接続されているコンダクタンスが一定なノズルから連続的に流体を放出させることによって、高圧容器の圧力を一定値に保ったまま、薄膜のコーティングあるいは微粒子の生成を行ってもよい。

- [0039] なお高圧容器6に基材あるいは回収容器を導入するために、定期的に高圧容器6の蓋を開閉する必要があるが、蓋をシールする機構として金属製ガスケットまたは金属製Oリングまたはテフロン（登録商標）製Oリングを用いる。これは、超臨界流体にフッ化化合物を導入した超臨界溶流体はフッ化化合物それ自体よりも更にゴム製Oリングに対する膨潤作用が強いためである。このため、通常の超臨界CO<sub>2</sub>であるならばブナNなどのニトリルゴムを用いたOリングを使用することが可能であるが、本発明のようなフッ化化合物を用いる場合、高圧の超臨界流体に耐性があると同時に高圧のフッ化化合物に耐性がある、金属製ガスケットまたは金属製Oリングまたはテフロン（登録商標）製Oリングを用いる必要がある。

## 実施例 1

- [0040] シリコン基板上のZr酸化物薄膜の作製

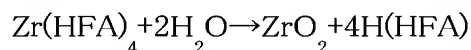
不活性ガスで置換したグローブボックス内で1gに秤量されている有機物原料Zr(HFA)<sub>4</sub>（HFA：ヘキサフルオロアセチルアセトナート）をフラスコビーカーの中に入れ、さらに常温・常圧で液体状態の旭硝子製のフッ化化合物アサヒクリンAK225を100mlその中に注いだところ、ほとんどのZr(HFA)<sub>4</sub>が溶解してわずかにZr(HFA)<sub>4</sub>が残る飽和溶液が得られた。Zr(HFA)<sub>4</sub>はフッ素を含む有機金属であり、Zr金属やZr元素を含む化合物の原料となるだけでなく、均一触媒としても機能する。このように、一般にフッ素を含む有機金属は、常温・常圧で液体状態のフッ化炭素化合物に溶解することができ、本発明で用いる有機物原料、あるいは触媒として用いることができる。

- [0041] 得られた原料フッ化化合物を、図1に示す装置に従って以下のようにして膜形成を行った。まず本発明で開発した装置に付設されている、ガス置換可能なグローブボッ

クス内に設置された石英及びSUS製冶具で構成された容積200mlの原料容器1に窒素ガス中で80mL注ぎ密閉した。該原料容器には窒素ガスを導入する導入口バルブを介して容器上部に、原料溶液が流出する流出口がバルブを介して容器下部に設けられ、導入された0.05MPaの窒素ガスによって液体ポンプの液体導入口まで溶液が圧送されるようになっている。液体ポンプ2に導入されたフッ化化合物溶液は、液体ポンプ2によって流量を5ml/minに制御されながら17MPa以上に昇圧されて、最終的に圧力17MPa、温度80℃以下に制御された反応槽6へと導入される。

[0042] 一方、反応剤として $\text{H}_2\text{O}$ を用いた。

$\text{Zr}(\text{HFA})_4$ と $\text{H}_2\text{O}$ は以下の式による反応によって、フッ化化合物には溶解しない固体生成物 $\text{ZrO}_2$ が得られる。



[0043] 反応剤 $\text{H}_2\text{O}$ はアサヒクリンにほとんど溶解しないため、反応剤 $\text{H}_2\text{O}$ を溶解する溶媒として、液化二酸化炭素を用いた。なお、液化二酸化炭素もアルコールなどの極性溶媒と比較するとほとんど $\text{H}_2\text{O}$ を溶解しないが、化学大辞典によれば液化二酸化炭素には水が0.10%溶解し、上記アサヒクリンAK225よりも多量の水を溶解する。

[0044] 反応剤 $\text{H}_2\text{O}$ を、フッ化化合物を注いだ容器とは異なる全SUS製の容積200mlの高圧原料容器4に注ぎ入れた後密閉し、バルブの開閉操作によってサイホン管付のポンプによって取り出された液化炭酸ガスを高圧原料容器内に注いで液化二酸化炭素と混合した。高圧原料容器4内には注ぎ入れた液化二酸化炭素によって $\text{H}_2\text{O}$ がバブリングできる仕組みとなっており、また、攪拌機構によって $\text{H}_2\text{O}$ と液化二酸化炭素とが十分に混合し、液化二酸化炭素内に飽和量の $\text{H}_2\text{O}$ が溶解できるようになっている。なお、本実施例では攪拌スピードは500rpm以上に調整した。十分に $\text{H}_2\text{O}$ を溶解した液化二酸化炭素は、ポンベ圧によって昇圧ポンプ(アルプス販売株式会社製往復動式圧縮機MGS-C-250SEP、商品名)の吸入側に接続され昇圧ポンプによってさらに昇圧されて反応槽6に導入される。

[0045] 反応槽6には図のように局所加熱装置8が備わっており、そこに設置された基板7上に固体生成物を堆積し回収できるようになっている。本実験装置では、反応槽の

壁面を40℃～80℃に保った状態で基板付近のみを300℃以上にすることができる。

[0046] 基板として4インチサイズのSi基板を用いた。原料フッ化化合物溶液を超臨界二酸化炭素によって希釈し基板上に供給するとともに、液化二酸化炭素に $\text{H}_2\text{O}$ を溶解した溶流体を圧縮・過熱して超臨界流体として基板上に供給して反応を行い、その後常温・常圧に戻してから該Si基板を取り出した。分光式膜厚計で測定したところ、固体生成物が $\text{SiO}_2$ 膜厚換算で15nm堆積されていた。

[0047] 粒径が～100nm程度の微粒子がわずかに存在するものの平坦な表面を有する堆積物が堆積されていることを確認した。

また該固体生成物が堆積した基板を有機溶媒で洗浄して表面の汚染物を除いた後にX線光電子分光法によって表面組成分析をしたところ、表面に残留フッ素が観測されたものの、明瞭なジルコニウム元素のピークと酸素のピークが観測され、上記反応式による反応で $\text{ZrO}_2$ が生成できたことが確認された。

[0048] なお、その後、液化二酸化炭素を分離した後、常温・常圧にてフッ化化合物を回収し、室温にてフッ化炭素化合物を蒸発させたところ、原料 $\text{Zr}(\text{HFA})_4$ と思われる固体有機物を回収することができた。

[0049] 同業者には明らかであるが、本発明における反応は上記実施例で示したような加水分解反応にとどまるものではない。すなわち、反応剤として水素を用いると、本発明によって有機金属の還元物質を生成することが可能である。また反応剤として酸素やオゾンを用いると、有機金属の酸化物を生成することが可能である。有機物原料と反応剤を選択し超臨界状態における反応条件を調整することによって、アミノ化やニトロ化などの反応生成物を薄膜状態または微粒子状態で得ることが可能である。

## 実施例 2

[0050] シリコン基板上のランタン酸化物薄膜の作製

不活性ガスで置換したグローブボックス内で、約0.5gの有機物原料 $\text{La}(\text{EtCp})_3$  ( $\text{EtCp}$ :エチルシクロペンタジエン)をフラスコビーカーの中に入れ、さらに常温・常圧で液体状態の旭硝子製のアサヒクリンAK225を100mlその中に注いだところ、多量の $\text{La}(\text{EtCp})_3$ が沈殿し、 $\text{Zr}(\text{HFA})_4$ に比べてかなり溶解度が低いことが判明したものの、無

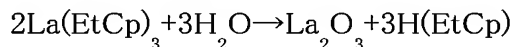
色透明であった液体が白く濁り、 $\text{La}(\text{EtCp})_3$  の飽和溶液が得られた。 $\text{La}(\text{EtCp})_3$  はフッ素を含まない有機金属であり、La金属やLa元素を含む化合物の原料となるだけでなく、均一触媒としても機能する。

また、シクロペンタジエン(Cp)自体も多くの金属と有機金属を形成し、触媒として重要な化合物としても知られている。このように、フッ素を含まない有機金属であっても、溶媒を選択することによって常温・常圧で液体状態のフッ化炭素化合物に溶解することができ、本発明で用いる有機物原料、あるいは触媒として用いることができる。

[0051] 得られたフッ化化合物溶液を、図1に示した装置を用い、上述した、ガス置換可能なグローブボックス内に設置された石英及びSUS製治具で構成された容積200mlの原料容器に窒素ガス中で70mL注ぎ密閉した。液体ポンプに導入されたフッ化炭素化合物溶液は、液体ポンプによって流量を5ml/minに制御されながら17MPa以上に昇圧されて、最終的に圧力17MPa、温度80℃以下に制御された反応槽へと導入された。

一方、反応剤として再び $\text{H}_2\text{O}$ を用いた。

$\text{La}(\text{EtCp})_3$  と $\text{H}_2\text{O}$ は以下の式による反応によって、フッ化化合物溶媒には溶解しない固体生成物 $\text{La}_2\text{O}_3$  が得られる。



[0052] 反応剤 $\text{H}_2\text{O}$ を、アサヒクリンAK225を注いだ容器とは異なる全SUS製の容積200mlの高圧原料容器に注ぎ入れた後密閉し、バルブの開閉操作によってサイホン管付のポンプによって取り出された液化炭酸ガスを高圧原料容器内に注いで液化二酸化炭素と混合した。なお、本実施例では攪拌スピード500rpm以上で攪拌した。十分に $\text{H}_2\text{O}$ を溶解した液化二酸化炭素は、ポンベ圧によって昇圧ポンプ(アルプス販売株式会社製往復動式圧縮機MGS-C-250SEP、商品名)の吸入側に接続され昇圧ポンプによってさらに昇圧されて反応槽に導入される。

[0053] 本実施例では、反応槽の壁面を40℃～80℃に保った状態で、基板付近のみを300℃以上、圧力17MPa以上とした。本条件では、フッ化化合物-二酸化炭素混合流体が混合超臨界状態になっていると考えられる。基板として4インチサイズのSi基板を用いた。フッ化化合物溶液を超臨界二酸化炭素によって希釈し基板上に供給



するとともに、液化二酸化炭素に $\text{H}_2\text{O}$ を溶解した溶流体を圧縮・過熱して超臨界流体として基板上に供給して反応を行い、その後常温・常圧に戻してから該Si基板を取り出したところ、固体生成物が堆積されていた。

該固体生成物が堆積した基板を有機溶媒で洗浄して表面の汚染物を除いた後にX線光電子分光法によって表面組成分析をしたところ、表面に残留フッ素が観測されたものの、明瞭なランタン酸化物と同一のランタン元素スペクトルと酸素のピークが観測された。すなわち、上記反応式による反応で $\text{La}_2\text{O}_3$ が生成できたことが確認された。

### 実施例 3

#### [0054] ジルコニウム、ランタン酸化物微粒子の作製

実施例1、2で用いたジルコニウム原料、ランタン原料を用い、両者を同時に反応槽内に導入すると共に $\text{H}_2\text{O}$ を溶解した液化二酸化炭素と局所加熱ヒーター近傍で反応させ、微粒子を析出した。析出した微粒子の粒径、組成を走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡、エネルギー分散型X線分析を用いて評価した。粒径数十nm～数百nmの微粒子が得られ、エネルギー分散型X線分析による組成分析の結果、ジルコニウム酸化物微粒子、及びジルコニウムとランタンとを共に含む酸化物微粒子であることが判明した。このように本発明を用いると、粒径数十nm～数百nmの微粒子を得ることができる。

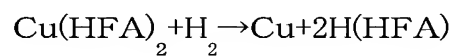
### 実施例 4

#### [0055] シリコン基板上の銅薄膜の作製

不活性ガスで置換したグローブボックス内で、テフロン(登録商標)容器内の1gの有機物原料 $\text{Cu}(\text{HFA})_2$  (HFA:ヘキサフルオロアセチルアセトナート)に常温・常圧で液体状態の旭硝子製のアサヒクリンAK225を20ml注いだところ、全ての有機金属原料が溶解した。得られたフッ化化合物溶液を、 $200\mu\text{l}$ シリンジにとり、内容積約40mlの高圧容器内に滴下した。SUS製ガasketで高圧をシールする機構となっている高圧容器の蓋にはヒーター加熱できるステージが装着されており、そのステージ上にシリコン基板を設置した。グローブボックス内で高圧容器の蓋を閉め、加熱炉の中に設置した。高圧容器を0.4MPaの水素で満たした後、 $\text{CO}_2$ を充填し最終的に容器圧力17MPa、容器温度約200℃、ステージ温度265℃に制御して薄膜の堆積を行った。得

られた薄膜をX線光電子分光法で評価したところ、Cuのピークが観測され、電気伝導性を示したことからCu薄膜であることが判明した。

すなわちフッ化化合物は溶媒に溶解するCu(HFA)<sub>2</sub>から以下の式によってフッ化化合物溶媒に溶解しない固体生成物Cuが得られる。



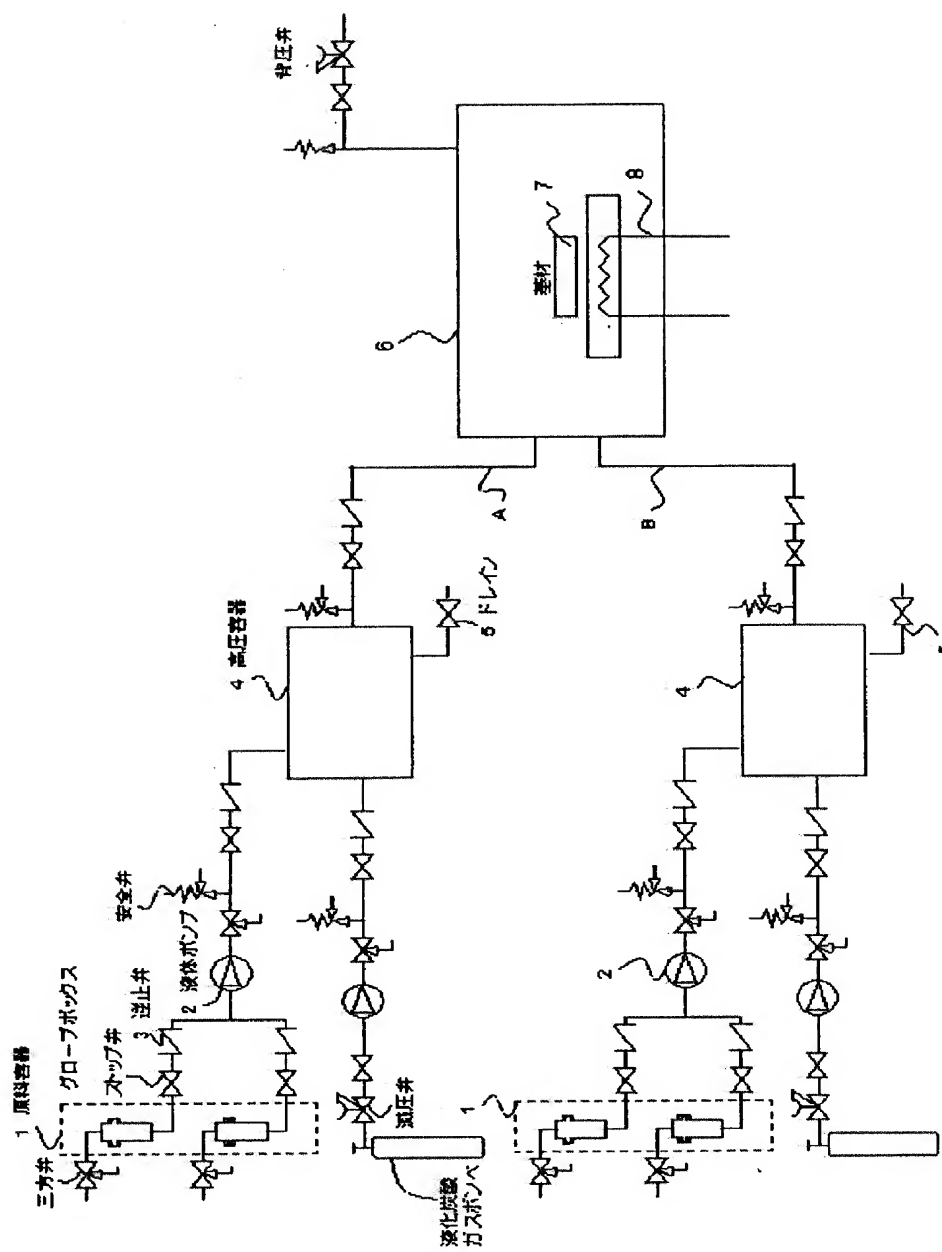
### 請求の範囲

- [1] 有機金属化合物を、常温・常圧で液体状態のフッ化化合物に溶解させて溶液を作製し、該溶液を超臨界流体中に導入して超臨界状態で、基材を処理することを特徴とする超臨界処理方法。
- [2] 常温・常圧で固体状態の有機物原料を、常温・常圧で液体状態のフッ化化合物に溶解させて溶液を作製し、前記有機物原料と反応し該フッ化化合物とは反応しない反応剤と該溶液とを超臨界流体中に導入して超臨界状態で反応させ、基材上に反応物をコーティングすることを特徴とする超臨界処理方法。
- [3] 常温・常圧で固体状態の有機物原料を、常温・常圧で液体状態のフッ化化合物に溶解させて溶液を作製し、前記有機物原料と反応し該フッ化化合物とは反応しない反応剤と該溶液とを超臨界流体中に導入して超臨界状態で反応させ、反応物の固体微粒子を得ることを特徴とする超臨界処理方法。
- [4] 請求項1〜3のいずれか1項に記載の処理方法において、該超臨界流体が超臨界二酸化炭素であることを特徴とする超臨界処理方法。
- [5] すくなくとも一つの有機物原料をフッ化化合物に溶解させた溶液を大気圧状態で導入する密閉可能な原料容器と、超臨界流体を貯留する高压容器と、前記溶液を加圧して前記高压容器に導入する液体ポンプと、前記密閉可能な原料容器から前記送液ポンプへ圧送する機構とを備え、該高压容器内で又は反応槽内で前記有機物原料を超臨界状態で反応させて基材に反応物をコーティングすることを特徴とする超臨界処理装置であって、該原料容器にテフロン(登録商標)製のOリングが用いられ、該高压容器に金属製ガスケットまたは金属製Oリングまたはテフロン(登録商標)製のOリングが用いられていることを特徴とする超臨界処理装置。
- [6] すくなくとも一つの有機物原料をフッ化化合物に溶解させて溶液を大気圧状態で導入する密閉可能な原料容器と、超臨界流体を貯留する高压容器と、前記溶液を加圧して前記高压容器に導入する液体ポンプと、前記密閉可能な原料容器から前記送液ポンプへ圧送する機構とを備え、該高压容器内で又は反応槽内で前記有機物原料を超臨界状態で反応させて反応物の固体微粒子を得ることを特徴とする超臨界処理装置であって、該原料容器にテフロン(登録商標)製のOリングが用いられ、該

高圧容器に金属製ガスケットまたは金属製Ｏリングまたはテフロン（登録商標）製Ｏリングが用いられていることを特徴とする超臨界処理装置。

- [7] 請求項5または6に記載の超臨界処理装置であって、該超臨界流体が超臨界二酸化炭素であることを特徴とする超臨界処理装置。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005535

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> B01J3/00, 3/04, H01L21/316

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> B01J3/00, 3/04, H01L21/316

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-25084 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 29 January, 2004 (29.01.04), Figs. 7, 8; Par. Nos. [0014] to [0037] (Family: none)	1-7
A	JP 2002-541320 A (Centre National de la Recherche Scientifique), 03 December, 2002 (03.12.02), Par. Nos. [0009] to [0040] & US 6592938 B1	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 July, 2005 (05.07.05)

Date of mailing of the international search report

19 July, 2005 (19.07.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B01J3/00, 3/04, H01L21/316

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B01J3/00, 3/04, H01L21/316

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-25084 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2004. 01. 29, 第7, 8 図, 段落【0014】 - 【0037】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2002-541320 A (サントル・ナショナル・ドゥ・ラ・ルジェルス・シヤンティフィク) 2002. 12. 03, 段落【0009】 - 【0040】 & US 6592938 B1	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 07. 2005

国際調査報告の発送日

19. 7. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中澤 登

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

4D

8727